



(11)

EP 2 687 535 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.01.2014 Patentblatt 2014/04

(51) Int Cl.:
C07F 9/09 (2006.01) **C08K 5/521** (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13176105.8**

(22) Anmeldetag: **11.07.2013**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

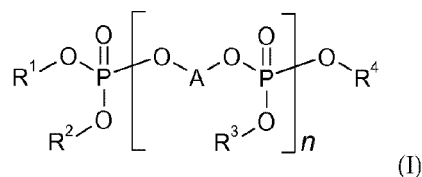
(71) Anmelder: **LANXESS Deutschland GmbH**
50569 Köln (DE)

(72) Erfinder:
• **Hansel, Jan-Gerd**
51469 Bergisch Gladbach (DE)
• **Tebbe, Heiko**
41539 Dormagen (DE)

(30) Priorität: **20.07.2012 EP 12177287**

(54) **Halogenfreie Poly(alkylenphosphate)**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft halogenfreie Oligomerenmischungen von Poly-(alkylenphosphaten), deren Herstellung und Verwendung als Flammenschutzmittel sowie flammwidrig ausgerüstete Polyurethane enthaltend halogenfreie Oligomerenmischungen als Flammenschutzmittel.



EP 2 687 535 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue, halogenfreie Oligomerenmischungen von Poly(alkylenphosphaten) und deren Verwendung zur FlammSchutzausrüstung, insbesondere von Polyurethanen, sowie derart ausgerüstete Polyurethane und Polyurethanschäume und Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Polyurethane werden in vielen Bereichen, wie Möbel, Matratzen, Transport, Elektro, Bau und technische Dämmung als Kunststoffe eingesetzt. Zum Erreichen hoher FlammSchutzanforderungen, wie sie für Materialien u. a. für den Automobil-, Bahn- und Flugzeuginnenausstattungs-bereich sowie die Bausolierung gefordert sind, müssen Polyurethane in der Regel mit FlammSchutzmitteln ausgerüstet werden. Hierzu ist eine Vielzahl unterschiedlicher FlammSchutzmittel bekannt und kommerziell erhältlich. Deren Verwendung stehen allerdings vielfach erhebliche anwendungstechnische Probleme bzw. toxikologische Bedenken entgegen.

[0003] So treten bei Verwendung fester FlammSchutzmittel wie z. B. Melamin, Ammoniumpolyphosphat und Ammoniumsulfat dosiertechnische Probleme auf, die vielfach Modifikationen der Verarbeitungsanlagen, d. h. aufwendige Umbauten und Anpassungen notwendig machen.

[0004] Die häufig eingesetzten FlammSchutzmittel Tris(chlorethyl)phosphat (Molgewicht 285 g/mol) und Tris(chlorisopropyl)phosphat (Molgewicht 327 g/mol) stellen leicht dosierbare Flüssigkeiten dar. Von offenzelligen Polyurethan-schaumsystemen für die Automobil-Innenausstattung wird jedoch in letzter Zeit immer mehr gefordert, dass die gasförmigen Emissionen (Volatile Organic Compounds, VOC) und vor allem die kondensierbaren Emissionen (Fogging) aus diesen Schäumen so niedrig wie möglich sein sollen. Diesen Anforderungen werden die oben genannten Flüssigkeiten aufgrund ihrer relativ niedrigen Molgewichte und der daraus resultierenden zu hohen Flüchtigkeit nicht mehr gerecht.

[0005] Unter Fogging versteht man die unerwünschte Kondensation von verdampften flüchtigen Bestandteilen aus der Kraftfahrzeug-Innenausstattung an Glasscheiben, insbesondere an der Windschutzscheibe. Diese Erscheinung kann nach DIN 75 201 quantitativ beurteilt werden.

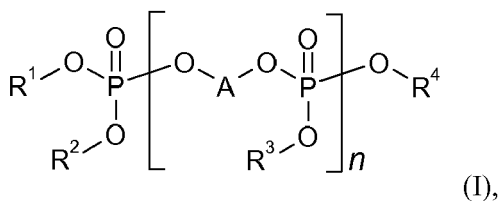
[0006] Das ebenfalls flüssige Tris(2,3-dichlorisopropyl)phosphat hat mit einem Molgewicht von 431 g/mol eine so niedrige Flüchtigkeit, dass damit akzeptable Foggingwerte erreichbar sind. Allerdings werden aus ökotoxikologischen Gesichtspunkten sowie aufgrund verbesserter Brandnebenerscheinungen bezüglich Rauchgasdichte und Rauchgas-toxizität häufig halogenfreie FlammSchutzmittelsysteme bevorzugt. Auch aus anwendungstechnischen Gründen sind halogenhaltige FlammSchutzmittel als problematisch anzusehen. So beobachtet man z. B. bei der Verwendung von halogenierten FlammSchutzmitteln starke Korrosionserscheinungen an den zur Flammkaschierung von Polyurethan-schäumen verwendeten Anlagenteilen. Dies kann auf die bei der Flammkaschierung halogenhaltiger Polyurethan-schaumstoffe auftretenden Halogenwasserstoffsäure-Emissionen zurückgeführt werden.

[0007] Als Flammkaschierung bezeichnet man ein Verfahren zur Verbindung von Textilien und Schaumstoffen, bei der eine Seite einer Schaumstoffbahn mit Hilfe einer Flamme angeschmolzen und in unmittelbarem Anschluss daran mit einer Textilbahn verpresst wird.

[0008] Die bisher bekannten flüssigen halogenfreien FlammSchutzmittelsysteme, wie z. B. Triethylphosphat oder andere Alkyl- oder Arylphosphate, wie beispielsweise Diphenylkresylphosphat, genügen den oben genannten Anforderungen an geringe VOC bzw. geringes Fogging nur unzureichend oder zeigen keine ausreichende FlammSchutzwirkung.

[0009] Lösungen im Sinne niedriger Foggingbeiträge bieten oligomere Phosphorsäureester. Diese sind seit langem bekannt, beispielsweise aus US 2,952,666 oder US 3,228,998. Nachteilig an den in US 2,952,666 beschriebenen Substanzen ist ihr inhärent hoher Gehalt an sauren HO-P(=O)(OR)_2 -Gruppen. Die in US 3,228,998 beschriebenen Substanzen weisen pro Polymerkette zwei Hydroxylgruppen auf. Sowohl Säuren als auch ein hoher Gehalt an Hydroxylgruppen sind in der Herstellung von Polyurethanen unerwünscht, da sie die Isocyanatreaktionen stören. Beispielsweise ist die Qualität eines Polyurethanschaumstoffs von der Abstimmung des Katalysatorsystems auf die konkurrierenden Reaktionen der Polyisocyanate mit den Polyolen und gegebenenfalls dem Wasser abhängig. Wird nun mit einem hydroxylgruppentragenden FlammSchutzmittel eine weitere reaktive Komponente eingebracht, so kann es zu Herstellfehlern kommen, wie beispielsweise Schrumpfen oder Rissen im Schaum. Das häufig aus mehreren Komponenten bestehende Katalysatorsystem muss dann unter Berücksichtigung der verwendeten Stabilisatoren, Treibmitteln, Zellregulatoren und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen auf die Reaktivität des FlammSchutzmittels abgestimmt werden. Diese Abstimmung macht zeitintensive Entwicklungsarbeiten notwendig. Darüber hinaus muss eine zusätzliche Menge an Polyisocyanat eingesetzt werden, was aus wirtschaftlichen Gründen unerwünscht ist.

[0010] Weiterhin ist beispielsweise aus US 3,767,732 und US 4,382,042 eine Klasse von oligomeren Phosphorsäureestern bekannt, die Ethylenbrücken aufweisen und deren Struktur durch die allgemeine Formel



worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils für einen geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_8 -Alkylrest oder für einen geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_4 -Alkoxyethylrest stehen,

A für einen geradkettigen, verzweigten und/oder cyclischen C_4 - bis C_{20} -Alkylrest steht, oder

A für einen Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, einen Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$, einen Rest der Formel $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_a-$, einen Rest der Formel $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{S}(\text{O})_b-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8-$ oder für einen Rest der Formel $-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{O})_c-\text{R}^9-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_d-$ steht,

worin

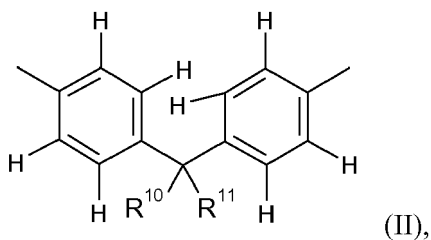
a für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht,

b für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht,

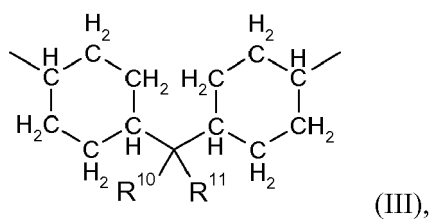
c und d unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen,

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für H oder Methyl stehen,

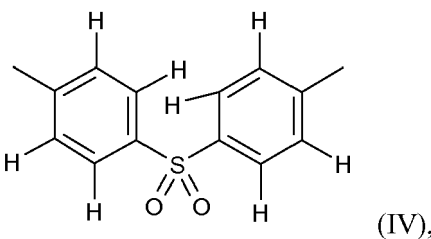
R^9 für einen Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, einen Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$, einen 1,2-Phenylrest, einen 1,3-Phenylrest, einen 1,4-Phenylrest, oder für einen Rest der Formel (II)



einen Rest der Formel (III)



einen Rest der Formel (IV)



oder einen Rest der Formel $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{12}-\text{C}(=\text{O})-$ steht,

wobei R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander jeweils für H oder C_1 - bis C_4 -Alkyl stehen oder R^{10} und R^{11} zusammen für einen gegebenenfalls alkylsubstituierten Ring mit 4 bis 8 C-Atomen stehen,
 R^{12} für einen geradkettigen, verzweigten und/oder cyclischen C_2 - bis C_8 -Alkylrest, einen 1,2-Phenylrest, einen 1,3-Phenylrest, oder einen 1,4-Phenylrest stehen, und

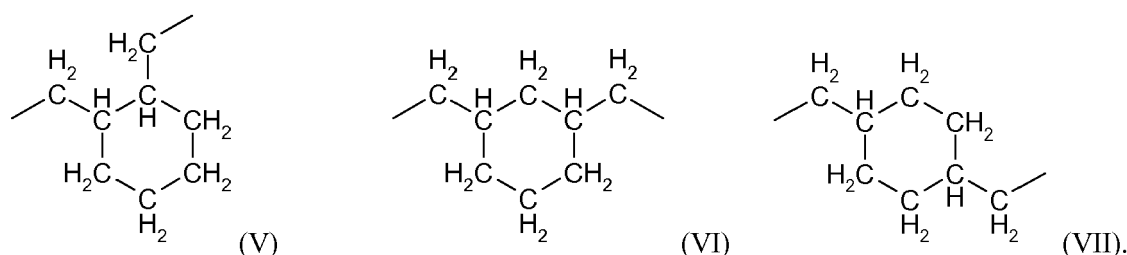
n für eine ganze Zahl von 0 bis 100 steht,

mit der Maßgabe, dass sich die mindestens drei Poly(alkylenphosphate) der Formel (I) mindestens in der Anzahl n der Repetiereinheiten voneinander unterscheiden, und

der Mittelwert der Anzahl der Repetiereinheiten $\bar{n}$ der mindestens drei Poly(alkylenphosphate) der Formel (I) größer als 1,10 und kleiner als 2,00 ist.

[0016] Bevorzugt sind R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich und bedeuten entweder Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder n-Butoxyethyl. Bevorzugt ist A ein geradkettiger C_4 - bis C_6 -Alkylrest.

[0017] Weiterhin bevorzugt steht A für einen Rest der Formel (II), worin R^{10} und R^{11} gleich sind und Methyl bedeuten, oder einen Rest der Formeln (V), (VI) oder (VII),



[0018] Ebenfalls bevorzugt steht A für einen Rest der Formel $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_a-$, worin a eine Zahl von 1 bis 2 ist und R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich sind und H bedeuten oder für einen Rest der Formel $-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{O})_c-\text{R}^9-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_d-$, worin c und d unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 2 stehen, R^9 für einen Rest der Formel (II) steht, wobei R^{10} und R^{11} gleich sind und Methyl bedeuten.

[0019] Bevorzugt sind Oligomerenmischungen enthaltend mindestens drei Poly(alkylenphosphate) der Formel (I), worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils für einen geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_4 -Alkylrest oder für einen C_1 - oder C_2 -Alkoxyethylrest stehen,

A für einen geradkettigen oder verzweigten C_4 - bis C_{10} -Alkylrest steht, oder

A für einen Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, einen Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$, einen Rest der Formel $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_a-$, einen Rest der Formel $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{S}(\text{O})_b-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8-$, oder für einen Rest der Formel $-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{O})_c-\text{R}^9-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_d-$ steht,

worin

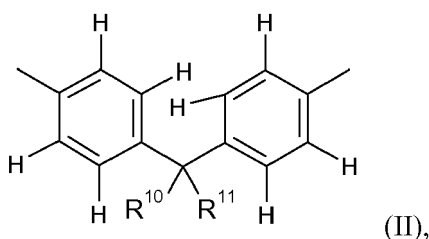
a für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht,

b für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht,

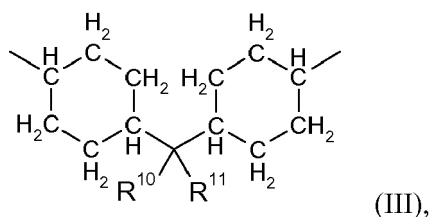
c und d unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen,

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für H oder Methyl stehen,

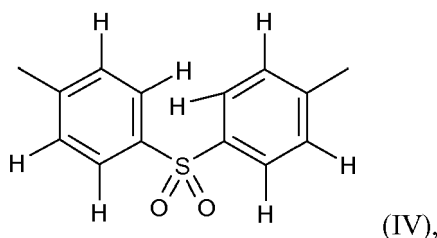
R^9 für einen Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, einen Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$, einen 1,2-Phenylrest, einen 1,3-Phenylrest, einen 1,4-Phenylrest, oder für einen Rest der Formel (II)



einen Rest der Formel (III)



einen Rest der Formel (IV)



oder einen Rest der Formel $-C(=O)-R^{12}-C(=O)-$ steht,
wobei

R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander jeweils für H oder C_1 - oder C_2 -Alkyl stehen,
 R^{12} für einen geradkettigen oder verzweigten C_2 - bis C_6 -Alkylrest, einen 1,2-Phenylrest, einen 1,3-Phenylrest,
oder einen 1,4-Phenylrest stehen, und
 n für eine ganze Zahl von 0 bis 100 steht.

[0020] Ganz besonders bevorzugt sind Oligomerenmischungen enthaltend mindestens drei Poly(alkylenphosphate)
der Formel (I)
worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils für einen geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_4 -Alkylrest
oder für einen n-Butoxyethylrest stehen,

A für einen geradkettigen C_4 - bis C_6 -Alkylrest steht, oder

A für einen Rest der Formel $-CH_2-CH=CH-CH_2-$, einen Rest der Formel $-CH_2-C\equiv C-CH_2-$, einen Rest
der Formel $-CHR^5-CHR^6-(O-CHR^7-CHR^8)_a-$, einen Rest der Formel $-CHR^5-CHR^6-S$
 $(O)_b-CHR^7-CHR^8-$, oder für einen Rest der Formel $-(CHR^5-CHR^6-O)_c-R^9-(O-CHR^7-CHR^8)_d-$ steht,

worin

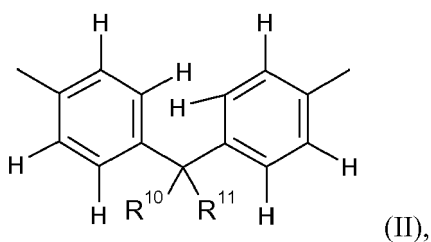
a für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht,

b für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht,

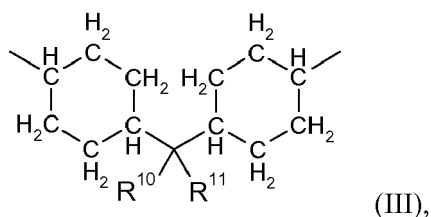
c und d unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen,

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für H oder Methyl stehen,

R^9 für einen Rest der Formel $-CH_2-CH=CH-CH_2-$, einen Rest der Formel $-CH_2-C\equiv C-CH_2-$, einen 1,2-Phenylrest, einen
1,3-Phenylrest, einen 1,4-Phenylrest, oder für einen Rest der Formel (II)

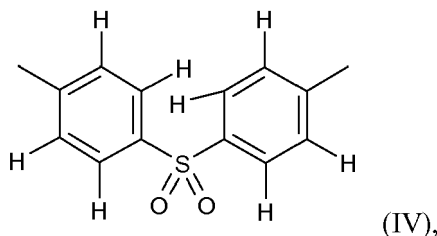


einen Rest der Formel (III)



(III),

einen Rest der Formel (IV)



(IV),

oder einen Rest der Formel $-C(=O)-R^{12}-C(=O)-$ steht, wobei

R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander jeweils für H oder C_1 - oder C_2 -Alkyl stehen,

R^{12} für einen geradkettigen oder verzweigten C_2 - bis C_6 -Alkylrest, einen 1,2-Phenylrest, einen 1,3-Phenylrest, oder einen 1,4-Phenylrest stehen, und

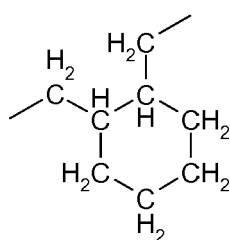
n für eine ganze Zahl von 0 bis 100 steht.

[0021] Insbesondere bevorzugt sind Oligomerenmischungen enthaltend mindestens drei Poly(alkylenphosphate) der Formel (I) worin

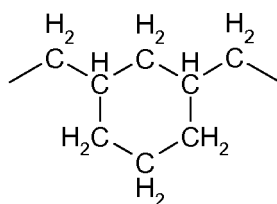
R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich sind und für Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder n-Butoxyethyl stehen,

A für einen geradkettigen C_4 - bis C_6 -Alkylrest steht, oder

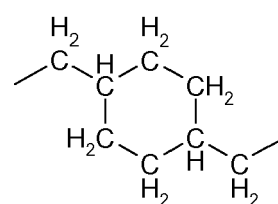
A für einen Rest der Formeln



(V)



(VI) oder



(VII)

steht, oder

A für einen Rest $-CHR^5-CHR^6-(O-CHR^7-CHR^8)_a-$ steht, worin a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist und R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich sind und für H stehen, oder für einen Rest $-(CHR^5-CHR^6-O)_c-R^9-(O-CHR^7-CHR^8)_d-$, worin c und d unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 2 stehen, R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich sind und für H stehen, R^9 für einen Rest der Formel (II) steht, wobei R^{10} und R^{11} gleich sind und für Methyl stehen,

und

n für eine ganze Zahl von 0 bis 20 steht.

[0022] Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen und die darin enthaltenen Poly(alkylenphosphate) halogenfrei. Der Begriff "halogenfrei" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Poly(alkylenphosphate) der Formel (I) die Elemente Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod nicht enthalten und dass die erfindungsgemäße Oligomerenmischungen keine anderen Substanzen in einer Menge enthält, die einen Gehalt an einem oder mehreren der Elementen Fluor, Chlor, Brom und Iod von größer als 5000 ppm bezogen auf die Oligomerenmischung verursacht.

[0023] Die erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen enthalten mindestens drei, bevorzugt mehr als drei verschiedene Poly(alkylenphosphate) der allgemeinen Formel (I), die sich mindestens in der Anzahl n der Repetiereinheiten

und damit in ihrer Molmasse voneinander unterscheiden. Zur Beschreibung solcher Oligomerensmischungen benutzt der Fachmann geeignete Mittelwerte, wie beispielsweise die zahlenmittlere Molmasse M_n und den Mittelwert der Anzahl der Repetiereinheiten $\bar{n}$ der in der Oligomerensmischung enthaltenen Moleküle der Formel (I).

[0024] Erfindungsgemäß wird die zahlenmittlere Molmasse M_n der in der Oligomerensmischung enthaltenen Poly(alkylenphosphate) durch Gelpermeationschromatographie mit Tetrahydrofuran als Elutionsmittel gegen Polystyrolstandards bestimmt. Diese Methode ist dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus DIN 55672-1:2007-08. Aus M_n lässt sich unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der Formel (I) der Mittelwert der Anzahl der Repetiereinheiten $\bar{n}$ der in der Oligomerensmischung enthaltenen Poly(alkylenphosphate) leicht berechnen (siehe Beispiele).

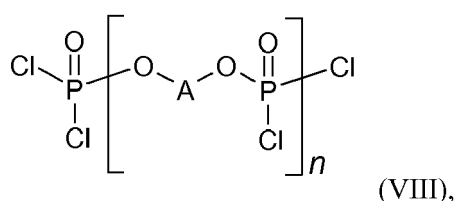
[0025] Wesentlich für die vorliegende Erfindung ist der überraschende Befund, dass nur Oligomerensmischungen aus Poly(alkylenphosphaten) der Formel (I) die gesuchte Kombination von Eigenschaften aufweisen, deren Mittelwert der Anzahl der Repetiereinheiten $\bar{n}$ der in der Oligomerensmischung enthaltenen Poly(alkylenphosphate) der Formel (I) größer als 1,10 und kleiner als 2,00 ist. Die erfindungsgemäßen Oligomerensmischungen sind gekennzeichnet durch gute Flammgeschutzwirksamkeit, niedriges Fogging, niedrige Viskosität und gute Verarbeitbarkeit sowohl mit Polyether-Polyolen als auch mit Polyester-Polyolen.

[0026] Bevorzugt weisen die in den erfindungsgemäßen Oligomerensmischungen enthaltenen Poly(alkylenphosphate) der Formel (I) einen Mittelwert der Anzahl der Repetiereinheiten $\bar{n}$ von größer als 1,20 und kleiner als 1,90 auf.

[0027] Die erfindungsgemäßen Oligomerensmischungen können prinzipiell hergestellt werden durch dem Fachmann bekannte Methoden zur Herstellung von Alkylphosphaten. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Oligomerensmischungen hergestellt werden durch die Reaktion von Alkyldichlorphosphaten der Formel $MO-POCl_2$, worin M für einen Rest R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 steht und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen haben, mit Dihydroxyverbindungen der Formel $HO-A-OH$, worin A die oben angegebenen allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen hat, und einer oder mehrerer Monohydroxyverbindungen $M-OH$, worin M die oben angegebene Bedeutung hat, oder durch Reaktion von Dihydroxyverbindungen der Formel $HO-A-OH$, worin A die oben angegebenen allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen hat, mit Phosphoroxychlorid $POCl_3$ und einer oder mehreren Monohydroxyverbindungen $M-OH$, worin M für einen Rest R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 steht, und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen haben, oder durch Reaktion eines oder mehrerer Trialkylphosphate $(MO)_3PO$, worin M die oben angegebene Bedeutung hat, mit Phosphorpentoxid P_2O_5 und einem cyclischen Ether.

[0028] Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Herstellung durch Reaktion von Dihydroxyverbindungen $HO-A-OH$, worin A die oben angegebenen allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen hat, mit Phosphoroxychlorid $POCl_3$ und mindestens einer Monohydroxyverbindung $M-OH$, worin M für einen Rest R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 steht, und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen haben.

[0029] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomerensmischungen das dadurch gekennzeichnet ist, dass in einer ersten Stufe eine Dihydroxyverbindung der Formel $HO-A-OH$, worin A die oben angegebenen allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen hat, mit Phosphoroxychlorid $POCl_3$ umgesetzt, wobei pro Mol an Dihydroxyverbindung der Formel $HO-A-OH$ mehr als 1,0 Mol und weniger als 2,0 Mol an $POCl_3$ eingesetzt wird, und die so erhaltene Mischung von oligomeren Chlorphosphaten der Formel (VIII)



worin n für eine ganze Zahl von 0 bis 100 steht, in einer zweiten Stufe mit mindestens einer Monohydroxyverbindung der Formel



worin M für einen Rest R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 steht, und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen haben, weiter zu den erfindungsgemäßen Oligomerensmischungen umgesetzt.

[0030] Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomerensmischungen eingesetzten Monohydroxyverbindungen der Formel (IX) können gleich oder unterschiedlich sein.

[0031] Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomerensmischungen pro Mol an Dihydroxyverbindung der Formel $HO-A-OH$ 1,45 bis 1,8 Mol an $POCl_3$ eingesetzt.

[0032] Das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomerensmischung mit einem Mittelwert der Anzahl der Repe-

tiereinheiten $\bar{n}$ von größer als 1,10 und kleiner als 2,00 günstigste Molverhältnis, innerhalb des oben angegebenen Bereichs, von Dihydroxyverbindungen HO-A-OH zu Phosphoroxychlorid POCl_3 lässt sich durch Reihenversuche, wie sie dem Fachmann vertraut sind, einfach ermitteln.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem breiten Temperaturbereich durchgeführt werden. Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren im Temperaturbereich von 0 bis 100°C durchgeführt. Bevorzugt wird in der ersten Stufe bei einer Temperatur von 5 bis 40 °C gearbeitet und in der zweiten Stufe im allgemeinen bei einer Temperatur von 5 bis 30°C.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem weiten Druckbereich durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die erste Stufe bei einem Druck von 10 bis 1000 mbar durchgeführt und die zweite Stufe bei Atmosphärendruck.

[0035] Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen um bei Verarbeitungstemperatur flüssige Verbindungen. Unter der Verarbeitungstemperatur wird hierbei die Temperatur verstanden, bei der die Polyurethanrohstoffe den Dosier- und Mischaggregaten der Herstanlagen zugeführt werden. In der Regel werden hier in Abhängigkeit der Viskositäten der Komponenten und Auslegung der Dosieraggregate Temperaturen zwischen 20 und 80 °C gewählt.

[0036] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen bei 23 °C eine Viskosität von weniger als 1000 mPas auf. Besonders bevorzugt beträgt die Viskosität bei 23 °C weniger als 500 mPas.

[0037] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen eine niedrige Flüchtigkeit auf.

[0038] Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen gegenüber den anderen, zur Herstellung der Polyurethanen eingesetzten Ausgangsstoffen, insbesondere gegenüber Isocyanaten, nicht reaktiv.

[0039] Die erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen eignen sich zur Verwendung als Flammenschutzmittel und zur Herstellung von Flammenschutzmittel-Zubereitungen.

[0040] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen als Flammenschutzmittel.

[0041] Die erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen können generell in allen dem Fachmann bekannten Anwendungen für Flammenschutzmittel verwendet werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen als Flammenschutzmittel für synthetische Polymere, wie Polyolefine, Polycarbonate, Styrol-basierte (Co-)Polymere, Polyamide, Polyester und Epoxidharze, für pflanzenbasierte Werkstoffe, wie Holz, Holz-Kunststoff-Komposite, Papier und Pappe, und für Werkstoffe tierischen Ursprungs, wie Leder, verwendet.

[0042] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Flammenschutzmittel-Zubereitungen enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Oligomerenmischung, mindestens ein weiteres Flammenschutzmittel B) und gegebenenfalls ein oder mehrere Hilfsmittel C) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lösungsmitteln, Antioxidantien, Stabilisatoren und Farbstoffen.

[0043] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel-Zubereitungen als weiteres Flammenschutzmittel B) mindestens ein Flammenschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triethylphosphat, Triphenylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Trikresylphosphat, isopropylierten oder butylierten Arylphosphaten, Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat), Resorcinbis(diphenylphosphat), Neopentylglycol-bis(diphenylphosphat), Tris(chlorisopropyl)phosphat, Tris(dichloropropyl)phosphat, Dimethyl-methanphosphonat, Diethylethanphosphonat, Dimethylpropanphosphonat, Diethylphosphinsäure-Derivaten und -Salzen, anderen oligomeren Phosphaten oder Phosphonaten, hydroxylgruppenhaltigen Phosphorverbindungen, 5,5-Dimethyl-1,3,2-Dioxaphosphorinane-2-oxid-Derivaten, 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthen-10-oxid (DOPO) und seinen Derivaten, Ammoniumphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Melaminphosphat, Melaminpolyphosphat, Melamin, Melamincyanurat, Alkylestern einer Tetrabrombenzoesäure, bromhaltigen Diolen hergestellt aus Tetrabromphthalsäureanhydrid, bromhaltigen Polyolen, bromhaltigen Diphenylethern, Aluminiumhydroxid, Boehmit, Magnesiumhydroxid, Blähgraphit und Tonmineralien.

[0044] Als Hilfsmittel C) kommen beispielsweise in Frage Lösungsmittel, wie z. B. Wasser oder Alkylester aliphatischer oder aromatischer Di- oder Tricarbonsäuren, Antioxidantien und Stabilisatoren, wie z. B. sterisch gehinderte Trialkylphenole, Alkylester der 3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, Benzofuran-2-one, sekundäre aromatische Amine, Phosphite, Phenothiazine oder Tocopherole, und Farbstoffe, wie z. B. Eisenoxidpigmente oder Ruße.

[0045] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin auch flammwidrige Polyurethane enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Oligomerenmischung.

[0046] Die erfindungsgemäßen, flammgeschützten Polyurethane können hergestellt werden, indem man organische Polyisocyanate mit Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, gegebenenfalls mit üblichen Treibmitteln, Stabilisatoren, Aktivatoren und/oder weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen und in Gegenwart von mindestens einer erfindungsgemäßen Oligomerenmischung umsetzt.

[0047] Die erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen werden in einer Menge von 0,5 bis 30 Gewichtsteilen, bevorzugt 3 bis 25 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyolkomponente, eingesetzt.

[0048] Bei den Polyurethanen handelt es sich um Polymere auf Isocyanatbasis, die vorwiegend Urethan- und/oder Isocyanurat- und/oder Allophanat- und/oder Uretidion- und/oder Harnstoff- und/oder Carbodiimidgruppen aufweisen. Die Herstellung von Polymeren auf Isocyanatbasis ist an sich bekannt und z. B. in DE-OS 16 94 142, DE-OS 16 94 215 und

DE-OS 17 20 768 sowie im Kunststoff-Handbuch Band VII, Polyurethane, herausgegeben von G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag München, Wien 1993, beschrieben.

[0049] Bei den erfindungsgemäßen Polyurethanen handelt es sich um duroplastische Polyurethane, Polyurethanschaumstoffe, Polyurethan-Elastomere, thermoplastische Polyurethane, Polyurethan-Beschichtungen und -Lacke, Polyurethan-Klebstoffe und -Bindemittel oder Polyurethan-Fasern.

[0050] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Polyurethanen um Polyurethanschaumstoffe.

[0051] Polyurethanschaumstoffe werden grob in weiche und harte Schaumstoffe unterschieden. Zwar können Weich- und Hartschaumstoffe grundsätzlich in etwa die gleiche Raumdichte und Zusammensetzung aufweisen, jedoch sind die Polyurethanweichschäume nur gering vernetzt und weisen bei Druckbelastung nur einen geringen Verformungswiderstand auf. Im Gegensatz dazu besteht die Struktur der Polyurethanhartschäume aus hoch vernetzten Einheiten und der Polyurethanhartschaum zeigt bei Druckbelastung einen sehr hohen Verformungswiderstand. Der typische Polyurethanhartschaum ist geschlossenzellig und weist nur eine niedrige Wärmeleitfähigkeit auf. Primär wird bei der Herstellung von Polyurethanen, die über die Reaktion von Polyolen mit Isocyanaten abläuft, über die Struktur und Molmasse des Polyols sowie über die Reaktivität und Anzahl (Funktionalität) der im Polyol enthaltenen Hydroxylgruppen die spätere Schaumstruktur und seine Eigenschaften beeinflusst. Weitere Einzelheiten zu Hart- und Weichschaumstoffen, den zu ihrer Herstellung einsetzbaren Ausgangsstoffen sowie zu Verfahren zu ihrer Herstellung finden sich in Norbert Adam, Geza Avar, Herbert Blankenheim, Wolfgang Friederichs, Manfred Giersig, Eckehard Weigand, Michael Halfmann, Friedrich-Wilhelm Wittbecker, Donald-Richard Larimer, Udo Maier, Sven Meyer-Ahrens, Karl-Ludwig Noble und Hans-Georg Wussow: "Polyurethanes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Release 2005, Electronic Release, 7th ed., chap. 7 ("Foams"), Wiley-VCH, Weinheim 2005.

[0052] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe Raumgewichte von 10 - 150 kg/m³ auf. Besonders bevorzugt weisen sie Raumgewichte von 20 - 50 kg/m³ auf.

[0053] Für die Herstellung der Schaumstoffe auf Isocyanatbasis werden folgende Ausgangskomponenten eingesetzt:

1. Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate (z. B. W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, S. 75-136), beispielsweise solche der Formel $Q(NCO)_n$, in der $n = 2$ bis 4, vorzugsweise 2 bis 3, und Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen, bedeuten. Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. von 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

2. Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8.000 g/mol ("Polyolkomponente"). Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thio- gruppen oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen. Soll der Polyurethanschaum ein Weichschaum sein, so werden bevorzugt Polyole mit Molmassen von 2.000 bis 8.000 g/mol und 2 bis 6 Hydroxylgruppen pro Molekül eingesetzt. Soll hingegen ein Hartschaum hergestellt werden, so werden bevorzugt hochverzweigte Polyole mit Molmassen von 400 bis 1.000 g/mol und 2 bis 8 Hydroxylgruppen pro Molekül eingesetzt. Bei den Polyolen handelt es sich um Polyether und Polyester sowie Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind und wie sie etwa in der DE-OS 28 32 253 beschrieben werden. Die mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyether und Polyester sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe lassen sich also durch entsprechende, leicht dem Stand der Technik zu entnehmende Wahl der Ausgangsstoffe als Hart- oder Weichschaumstoffe herstellen.

Gegebenenfalls sind weitere Ausgangskomponenten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399 g/mol. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiogruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Beispiele hierfür werden ebenfalls in der DE-OS 28 32 253 beschrieben.

3. Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel, z. B. n-Pentan, i-Pentan, Cyclopentan, Aceton, halogenhaltige Alkane, wie Trichlormethan, Methylenchlorid oder Chlorfluoralkane, CO₂ und andere.

4. Gegebenenfalls werden Hilfs- und Zusatzmittel mitverwendet, wie Katalysatoren der an sich bekannten Art, oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, Reaktionsverzögerer, z. B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art, wie Paraffine oder Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und weitere Flammenschutzmittel, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Kemverfärbungsinhibitoren, Weichmacher und fungistatisch und bakterio­statisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe, wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlammkreide (DE-OS 27 32 292). Als Kemverfärbungsinhibitoren können insbesondere sterisch gehinderte Trialkylphenole, Alkylester der 3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, Benzofuran-2-one, sekundäre aromatische Amine, Phosphite, Phenothiazine oder Tocopherole enthalten sein.

[0054] Als weitere Flamm­schutzmittel können neben den erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen in den erfindungsgemäßen Polyurethanen

a) organische Phosphorverbindungen, wie beispielsweise Triethylphosphat, Triphenylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Trikresylphosphat, isopropylierte oder butylierte Arylphosphate, aromatische Bisphosphate, Neopentylglycol-bis(diphenylphosphat), chlorhaltige Phosphorsäureester wie z. B. Tris(chlorisopropyl)phosphat oder Tris(dichloropropyl)phosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethylethanphosphonat, Dimethylpropanphosphonat, Diethylphosphinsäure-Derivate und -Salze, andere oligomere Phosphate oder Phosphonate, Hydroxylgruppenhaltige Phosphorverbindungen, 5,5-Dimethyl-1,3,2-Dioxaphosphorinane-2-oxid-Derivate, 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthen-10-oxid (DOPO) und seine Derivate,

b) anorganische Phosphorverbindungen, wie beispielsweise Ammoniumphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Melaminphosphat, Melaminpolyphosphat,

c) Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Melamin, Melamincyanurat,

d) Bromverbindungen, wie beispielsweise Alkylester einer Tetrabrombenzoesäure, bromhaltige Di­ole hergestellt aus Tetrabromphthalsäureanhydrid, bromhaltige Polyole, bromhaltige Diphenylether,

e) anorganische Flamm­schutzmittel, wie beispielsweise Aluminiumhydroxid, Boehmit, Magnesiumhydroxid, Blä­graphit oder Tonminerale

enthalten sein.

[0055] Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakterio­statisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München, 1993, auf den Seiten 104 bis 123 beschrieben.

[0056] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanen durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und üblichen Treibmitteln, Stabilisatoren, Katalysatoren, Aktivatoren und/oder weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen in Gegenwart von mindestens einer erfindungsgemäßen Oligomerenmischung. Hierbei wird die erfindungsgemäße Oligomerenmischung im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 30 Gewichtsteilen, bevorzugt in einer Menge von 3 bis 25 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyolkomponente, eingesetzt. Das Verfahren wird bevorzugt bei einer Temperatur von 20 bis 80 °C durchgeführt.

[0057] Zur Durchführung des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden die oben beschriebenen Reaktionskomponenten nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z. B. solcher, die in der US 2,764,565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch Band VII, Polyurethane, herausgegeben von G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien 1993, auf den Seiten 139 bis 192 beschrieben.

[0058] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich auch kalthärtende Schaumstoffe herstellen (GB-PS 11 62 517, DE-OS 21 53 086). Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden. Polyisocyanuratschaumstoffe werden nach den hierfür bekannten Verfahren und Bedingungen hergestellt.

[0059] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von flammgeschützten Polyurethanschaumstoffen als Hart- oder Weichschäume in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Herstellungsweise oder als geschäumte Formartikel. Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren bei der Herstellung von Weichschäumen, die durch ein

Blockverschäumungsverfahren hergestellt werden.

[0060] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen erfindungsgemäßen Polyurethane finden bevorzugt Anwendung in Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Fahrzeugsitzen, Armlehnen, Bauelementen, Sitz- und Armaturverkleidungen, Kabelummantelungen, Dichtungen, Beschichtungen, Lacken, Klebstoffen, Haftvermittlern und Fasern.

[0061] Die in den erfindungsgemäßen Polyurethanen enthaltenen beziehungsweise im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen lassen sich, in Analogie zu bekannten Methoden, nach dem oben beschriebenen Verfahren herstellen. Besonders vorteilhaft ist dabei, dass sich erfindungsgemäße Oligomerenmischungen bestimmter Zusammensetzung durch geeignete Wahl der Synthesebedingungen als direkte Verfahrensprodukte erhalten lassen. Dabei kommen im industriellen Maßstab verfügbare Ausgangsmaterialien zum Einsatz, die die gewünschten Endprodukte einfach herzustellen erlauben.

[0062] Die flüssigen erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen sind gut zu dosieren. Sie reagieren nicht mit den anderen zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe eingesetzten Ausgangsstoffen und sind daher als Additive sehr leicht zu verarbeiten. Überraschender Weise lassen sie sich sowohl mit Polyetherpolyolen als auch mit Polyesterpolyolen verarbeiten. Die mit den erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen hergestellten Schaumstoffe entsprechen nicht nur den Anforderungen an Flammwidrigkeit, sondern zeigen auch besonders niedrige Foggingwerte.

[0063] Anhand der nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert, ohne dass dadurch eine Einschränkung der Erfindung bewirkt werden soll.

Beispiele

Allgemeine Synthesevorschrift für die Oligomerenmischungen (Synthesebeispiele S1 bis S5)

[0064] Ein Reaktor mit Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler und Vakuumeinrichtung wurde mit der in Tabelle 1 angegebenen Menge (Gewichtsteile) Phosphoroxychlorid befüllt. Das Phosphoroxychlorid wurde auf 10 - 20 °C temperiert. Bei einem Vakuum von 500 - 700 mbar wurde die in der Tabelle 1 angegebene Menge Diethylenglycol zugetropft. Nach Ende des Zutropfens wurde der Druck weiter bis auf schließlich 5 - 15 mbar abgesenkt und die Temperatur auf 20 - 30 °C angehoben. Ein nahezu farbloser, flüssiger Rückstand verblieb.

[0065] In einem weiteren Reaktor mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler wurde bei 20 - 30°C die in Tabelle 1 angegebenen Menge Ethanol vorgelegt und mit dem oben erhaltenen Rückstand versetzt. Die Mischung wurde weiter bei 20 - 30°C bis zum Abklingen der Reaktion gerührt, und dann durch Zugabe von konzentrierter Natronlauge neutralisiert. Daraufhin wurde soviel Dichlormethan und Wasser zugefügt, dass zwei klare flüssige Phasen entstanden. Diese wurden getrennt und die organische Phase durch Destillation vom Dichlormethan, überschüssigem Ethanol und Wasser befreit. Als Rückstand verblieben die erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen in Form farbloser Flüssigkeiten. Die Viskositäten der hergestellten Produkte wurden mit einem handelsüblichen Kugelfall-Viskosimeter bei 23 °C bestimmt und in Tabelle 1 aufgelistet.

Bestimmung des Mittelwerts der Anzahl der Repetiereinheiten $\bar{n}$ der in der Oligomerenmischung enthaltenen Moleküle entsprechend der Formel I

[0066] Die hergestellten Produkte erwiesen sich nach Analyse durch Gelpermeationschromatographie (GPC) als Oligomerenmischungen. Die zahlenmittleren Molmassen M_n der Oligomerenmischungen wurden durch GPC mit Tetrahydrofuran als Elutionsmittel gegen Polystyrolstandards in Anlehnung an die Methode aus DIN 55672-1:2007-08 bestimmt. Der Mittelwert der Anzahl der Repetiereinheiten $\bar{n}$ der in einer Oligomerenmischung enthaltenen Poly(alkylenphosphate) entsprechend der Formel (I) wurde aus der gemessenen zahlenmittleren Molmasse M_n nach folgender Formel berechnet:

$$\bar{n} = (M_n - M_E)/M_R$$

mit

$\bar{n}$: Mittelwert der Anzahl der Repetiereinheiten der in der Oligomerenmischung enthaltenen Poly(alkylenphosphate) der Formel (I),

M_n : zahlenmittlere Molmasse in g/mol durch Gelpermeationschromatographie bestimmt,

EP 2 687 535 A1

M_E : Summe der Molmassen der Endgruppen in g/mol und

M_R : Molmasse der Repetiereinheit in g/mol.

- 5 **[0067]** Für die Oligomerenmischungen aus Poly(alkylenphosphaten) der Formel (I) mit $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Ethyl}$ und $A = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ gilt $M_E = 182,16 \text{ g/mol}$ und $M_R = 194,14 \text{ g/mol}$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Verwendete Rohstoffe und Gewichtsteile zur Herstellung von Oligomerenmischungen aus Poly(alkylenphosphaten) der Formel (I) mit $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Ethyl}$ und $A = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ der Synthesebeispiele S1 bis S5 und Eigenschaften

Beispiel	S1	S2	S3	S4	S5
Diethylenglykol	235,3	428,2	466,4	118,7	118,7
Phosphoroxychlorid	476,9	736,0	1214	306,7	269,9
Ethanol	1225	2230	2428	618,2	618,2
Viskosität [mPas]	190	1423	40	58	85
M_n	592	655	429	462	495
$\bar{n}$	2,11	2,44	1,27	1,44	1,61
Erfindungsgemäß	nein	nein	ja	ja	ja

Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen

[0068]

Tabelle 2: Verwendete Rohstoffe zur Herstellung von Polyether-Weichschaumstoffen für die Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Beispiele B1, B2 und B3 sowie der nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiele V1 bis V6 (gemäß Tabelle 4)

Komponente	Funktion	Beschreibung
A	Polyol	Arco [®] 1105 (Bayer MaterialScience), Polyetherpolyol mit OHZ 56 mg KOH/g
B	Treibmittel	Wasser
C	Katalysator	Addocat 108 [®] (Rhein Chemie), 70 %ige Lösung von Bis(2-dimethylaminoethyl)ether in Dipropylenglykol
D	Katalysator	Addocat [®] SO (Rhein Chemie), Zinn-II-2-ethylhexanoat
E	Stabilisator	Tegostab [®] B 8232 (Degussa), Siliconstabilisator
F1	Flammschutzmittel	Tris(2,3-dichlorisopropyl)phosphat, TDCP
F2	Flammschutzmittel	Diphenylkresylphosphat
F3	Flammschutzmittel	Diethylenglykol-bis (diethylphosphat) gemäß EP 1 746 129 A1

(fortgesetzt)

Komponente	Funktion	Beschreibung
F4	Flammschutzmittel	Fyrol® PNX der ICL-IP (oligomerer Phosphatester der Formel I mit $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Ethyl}$ und $A = \text{Ethylen}$, CAS Reg.-No 184538-58-7), $M_n = 640 \text{ g/mol}$ aus GCP (s.o.), unter Berücksichtigung von Formel (I) ist $\bar{n} = 3,01$; Viskosität 1241 mPas bei 23 °C.
F5	Flammschutzmittel	Produkt aus Synthesebeispiel S1, nicht erfindungsgemäß
F7	Flammschutzmittel	Produkt aus Synthesebeispiel S3, erfindungsgemäß
F8	Flammschutzmittel	Produkt aus Synthesebeispiel S4, erfindungsgemäß
F9	Flammschutzmittel	Produkt aus Synthesebeispiel S5, erfindungsgemäß
G	Diisocyanat	Desmodur® T 80 (Bayer MaterialScience), Toluylendiisocyanat, Isomerenmischung

Herstellung von Polyether-Weichschaumstoffen

[0069] Die Rohstoffe zur Herstellung von Polyether-Weichschaumstoffen sind in Tabelle 2 angegeben. Die in Tabelle 4 nach Art und Menge angegebenen Komponenten mit Ausnahme des Diisocyanats (Komponente G) wurden zu einer homogenen Mischung verrührt. Dann wurde das Diisocyanat zugefügt und kurz intensiv untergerührt. Nach einer Startzeit von 15 - 20 s und einer Steigzeit von 170 - 200 s wurde ein Polyurethanweichschaumstoff mit einem Raumgewicht von 33 kg/m³ erhalten. Bei allen Versuchen wurden gleichmäßig feinporige Schaumstoffe erhalten.

Tabelle 3: Verwendete Rohstoffe zur Herstellung von Polyester-Weichschaumstoffen für die Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Beispiele B4, B5 und B6 sowie der nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiele V7 bis V13 (gemäß Tabelle 5)

Komponente	Funktion	Beschreibung
A	Polyol	Desmophen® 2200 B (Bayer MaterialScience), Polyesterpolyol mit OHZ 60 mg KOH/g
B	Treibmittel	Wasser
C	Katalysator	Niax® A-30(Momentive), Amin
D	Katalysator	Addocat® 117 (Rhein Chemie), Tertiäres Amin
E	Stabilisator	Tegostab® B 8324 (Degussa), Silicinstabilisator
F1	Flammschutzmittel	Tris(2,3-dichlorisopropyl)phosphat, TDCP, CAS Reg.-No. 13674-87-8
F2	Flammschutzmittel	Diphenylkresylphosphat, CAS Reg.-No. 26444-49-5
F3	Flammschutzmittel	Diethylenglykol-bis(diethylphosphat) gemäß EP 1 746 129 A1

(fortgesetzt)

Komponente	Funktion	Beschreibung
F4	Flammschutzmittel	Fyrol® PNX der ICL-IP (oligomerer Phosphatester der Formel I mit $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Ethyl}$ und $A = \text{Ethylen}$, CAS Reg.-No 184538-58-7), $M_n = 640 \text{ g/mol}$ aus GCP (s.o.), unter Berücksichtigung von Formel (I) ist $\bar{n} = 3,01$; Viskosität 1241 mPas bei 23°C.
F5	Flammschutzmittel	Produkt aus Synthesebeispiel S1
F6	Flammschutzmittel	Produkt aus Synthesebeispiel S2
F7	Flammschutzmittel	Produkt aus Synthesebeispiel S3, erfindungsgemäß
F8	Flammschutzmittel	Produkt aus Synthesebeispiel S4, erfindungsgemäß
F9	Flammschutzmittel	Produkt aus Synthesebeispiel S5, erfindungsgemäß
G	Diisocyanat	Desmodur® T 80 (Bayer MaterialScience), Toluylendiisocyanat, Isomerenmischung
H	Diisocyanat	Desmodur® T 65 (Bayer MaterialScience), Toluylendiisocyanat, Isomerenmischung

Herstellung von Polyester-Weichschaumstoffen

[0070] Die Rohstoffe zur Herstellung von Polyester-Weichschaumstoffen sind in Tabelle 3 angegeben. Die in Tabelle 5 nach Art und Menge angegebenen Komponenten mit Ausnahme der beiden Diisocyanate (Komponente G und H) wurden zu einer homogenen Mischung verrührt. Dann wurden die beiden vorgemischten Diisocyanate zugefügt und kurz intensiv untergerührt. Nach einer Startzeit von 10-15s und einer Steigzeit von 80 - 90 s wurde ein Polyurethanweichschaumstoff mit einem Raumgewicht von 29 kg/m³ erhalten. Die Schaumstruktur der Polyester-Weichschaumstoffe hing von den verwendeten Flammschutzmitteln ab. Sie ist in Tabelle 5 als "gleichmäßig feinporig" ("gf") oder "ungleichmäßig grobporig" ("ug") protokolliert.

Prüfergebnisse zu Polyurethanweichschaumstoffen

- Bestimmung der Flammwidrigkeit

[0071] Die Polyurethanweichschaumstoffe wurden nach den Vorgaben des Federal Motor Vehicle Safety Standards FMVSS-302 getestet und den Brandklassen SE (selbsterlöschend), SE/NBR (selbsterlöschend/keine Brennrate), SE/BR (selbsterlöschend/mit Brennrate), BR (Brennrate) und RB (schnell brennend) zugeordnet. Die Brandversuche wurden für jedes Beispiel fünfmal durchgeführt. Das schlechteste Ergebnis jeder Fünferreihe wurde in Tabelle 4 bzw. Tabelle 5 wiedergegeben.

- Bestimmung des Foggings

[0072] Das Foggingverhalten der Polyurethanweichschaumstoffe wurde gemäß DIN 75201 B untersucht. Die gemessenen Kondensatmengen nach Lagerung von 16 h bei 100 °C sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4: Zusammensetzung (Gewichtsteile) und Prüfergebnisse der erfindungsgemäßen Beispiele B1 bis B3 und der nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiele V1 bis V6 zu Polyether-Weichschaumstoffen

Beispiel	V1	V2	V3	V4	V5	V6	B1	B2	B3
A	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
C	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
D	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
E	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
F1		6							
F2			6						
F3				6					
F4					6				
F5						6			
F7							6		
F8								6	
F9									6
G	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9
FMVSS-Klasse	RB	SE	BR	SE	SE	SE	SE	SE	SE
Fogging-Kondensat [mg] gemäß DIN 75201 B	0,19	0,72	0,59	0,37	0,33	0,21	0,32	0,31	0,28

Auswertung der Ergebnisse zu Polyether-Weichschaumstoffen

[0073] In Abwesenheit eines Flammenschutzmittels (Vergleichsbeispiel V1) brennt der Polyurethanweichschaumstoff rasch ab (FMVSS-Brandklasse RB), zeigt aber einen sehr niedrigen Foggingwert. Ein Schaumstoff mit Tris(dichlorisopropyl)phosphat (Vergleichsbeispiel V2) zeigt einen substanziellen Foggingbeitrag des Flammenschutzmitteladditivs und kann die beste FMVSS-Brandklasse SE (selbsterlöschend) in allen Wiederholungen des Brandversuchs erreichen. Tris(dichlorisopropyl)phosphat bringt aber die oben beschriebenen Nachteile eines halogenhaltigen Flammenschutzmittels mit. Mit der Verwendung des halogenfreien Flammenschutzmittels Diphenylkresylphosphat (Vergleichsbeispiel V3) wird dieses Problem zwar umgangen und auch ein niedriger Foggingwert erreicht, aber die Flammenschutzwirkung ist mit der FMVSS-Brandklasse BR unzureichend. Die in den Vergleichsbeispielen V4 bis V6 eingesetzten Flammenschutzmittel weisen eine sehr gute Flammenschutzwirkung (alle selbsterlöschend) auf und ergeben noch niedrigere Foggingwerte.

[0074] Die Beispiele B1 bis B3 zeigen, dass die erfindungsgemäßen Polyurethanweichschaumstoffe ebenfalls die beste Brandklasse SE (selbsterlöschend) in allen Wiederholungen des Brandversuchs erreichen und sich durch die niedrigsten Foggingwerte auszeichnen. Insbesondere ist das Fogging bei B1 bis B3 niedriger als im Vergleichsbeispiel V4, in welchem das Flammenschutzmittel Diethylenglykol-bis(diethylphosphat) (F3) verarbeitet wurde. F3 ist strukturell den erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen verwandt, es entspricht Formel II mit $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Ethyl}$ und $A = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ und $\bar{n} = 1,00$.

Tabelle 5: Zusammensetzung (Gewichtsteile) und Prüfergebnisse der erfindungsgemäßen Beispiele B4 bis B6 und der nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiele V7 bis V13 zu Polyester-Weichschaumstoffen

Beispiel	V7	V8	V9	V10	V11	V12	V13	B4	B5	B6
A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0

(fortgesetzt)

Beispiel	V7	V8	V9	V10	V11	V12	V13	B4	B5	B6
C	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
D	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
E	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
F1		4								
F2			4							
F3				4						
F4					4					
F5						4				
F6							4			
F7								4		
F8									4	
F9										4
G	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1
H	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1
Schaumstruktur	gf	gf	gf	gf	ug	ug	ug	gf	gf	gf
FMVSS-Klasse	RB	SE	BR	SE	-	-	-	SE	SE	SE

Auswertung der Ergebnisse zu Polyester-Weichschaumstoffen

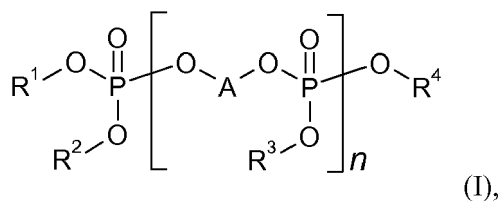
[0075] In Abwesenheit eines Flammenschutzmittels (Vergleichsbeispiel V7) brennt der Polyurethanweichschaumstoff rasch ab (FMVSS-Brandklasse RB). Ein Schaumstoff mit Tris(dichlor-isopropyl)phosphat (Vergleichsbeispiel V8) erreicht die beste FMVSS-Brandklasse SE (selbsterlöschend) in allen Wiederholungen des Brandversuchs. Tris(dichlorisopropyl)phosphat bringt aber die oben beschriebenen Nachteile eines halogenhaltigen Flammenschutzmittels mit. Mit der Verwendung des halogenfreien Flammenschutzmittels Diphenylkresylphosphat (Vergleichsbeispiel V9) wird dieses Problem zwar umgangen, aber die Flammenschutzwirkung ist mit der FMVSS-Brandklasse BR unzureichend. Das Vergleichsbeispiel V10 erreicht ebenfalls die beste Klassifizierung im Brandversuch. Die Flammenschutzmittel F4 ($\bar{n} = 3,01$), F5 ($\bar{n} = 2,11$) und F6 ($\bar{n} = 2,44$) (Vergleichsbeispiele V11 bis V13) erwiesen sich als unverträglich mit den Polyester-Polyolen. Diese Unverträglichkeiten zeigte sich an den Polyester-Weichschaumstoffen in einer ungleichmäßigen, grobporigen Schaumstruktur. Derartige Schaumstoffe sind für die typischen Weichschaumanwendungen unbrauchbar. Aus diesem Grund wurden für die Vergleichsbeispiele V11 bis V13 auch keine FMVSS-Klassen bestimmt.

[0076] Die Beispiele B4 bis B6 zeigen, dass sich die erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen auch mit Polyesterpolyolen problemlos zu Polyurethanweichschaumstoffen verarbeiten lassen und diese ebenfalls die beste Brandklasse SE (selbsterlöschend) in allen Wiederholungen des Brandversuchs erreichen.

[0077] Vergleicht man die Ergebnisse aus Polyether- und Polyester-Weichschaumstoffen, so zeigt sich, dass sich mit den erfindungsgemäßen Oligomerenmischungen sowohl Polyether- als auch Polyester-Weichschaumstoffe herstellen lassen, die zugleich eine sehr gute Flammwidrigkeit und niedrige Foggingwerte aufweisen. Diese Kombination von Eigenschaften weist keines der Vergleichsprodukte auf.

Patentansprüche

1. Oligomerenmischung **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mindestens drei Poly(alkylenphosphate) der Formel (I) enthält,



worin

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander jeweils für einen geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₈-Alkylrest oder für einen geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₄-Alkoxyethylrest stehen, A für einen geradkettigen, verzweigten und/oder cyclischen C₄- bis C₂₀-Alkylrest steht, oder A für einen Rest der Formel -CH₂-CH=CH-CH₂-, einen Rest der Formel -CH₂-C≡C-CH₂-, einen Rest der Formel -CHR⁵-CHR⁶-(O-CHR⁷-CHR⁸)_a-, einen Rest der Formel -CHR⁵-CHR⁶-S(O)_b-CHR⁷-CHR⁸- oder für einen Rest der Formel -(CHR⁵-CHR⁶-O)_c-R⁹-(O-CHR⁷-CHR⁸)_d- steht,

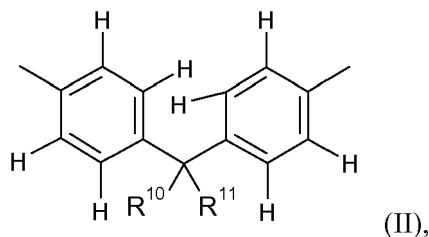
worin

a für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht,

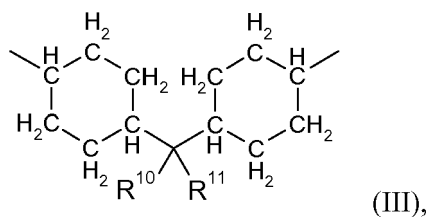
b für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht,

c und d unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen,

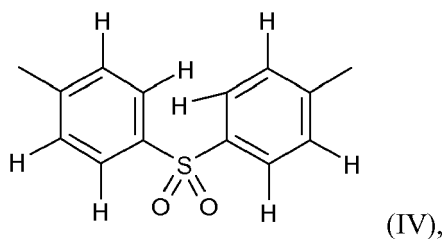
R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für H oder Methyl stehen, R⁹ für einen Rest der Formel -CH₂-CH=CH-CH₂-, einen Rest der Formel -CH₂-C≡C-CH₂-, einen 1,2-Phenylrest, einen 1,3-Phenylrest, einen 1,4-Phenylrest, oder für einen Rest der Formel (II)



einen Rest der Formel (III)



einen Rest der Formel (IV)



oder einen Rest der Formel -C(=O)-R¹²-C(=O)- steht,

wobei

R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander jeweils für H oder C_1 - bis C_4 -Alkyl stehen oder R^{10} und R^{11} zusammen für einen gegebenenfalls alkylsubstituierten Ring mit 4 bis 8 C-Atomen stehen,

R^{12} für einen geradkettigen, verzweigten und/oder cyclischen C_2 - bis C_8 -Alkylrest, einen 1,2-Phenylrest, einen 1,3-Phenylrest, oder einen 1,4-Phenylrest stehen,

und

n für eine ganze Zahl von 0 bis 100 steht,

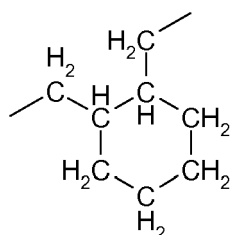
mit der Maßgabe, dass sich die mindestens drei Poly(alkylenphosphate) der Formel (I) mindestens in der Anzahl n der Repetiereinheiten voneinander unterscheiden, und der Mittelwert der Anzahl der Repetiereinheiten $\bar{n}$ der mindestens drei Poly(alkylenphosphate) der Formel (I) größer als 1,10 und kleiner als 2,00 ist.

2. Oligomerenmischung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel (I)

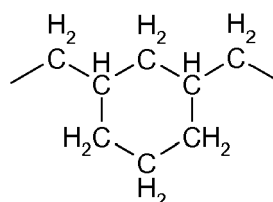
R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich sind und für Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder n-Butoxyethyl stehen,

A für einen geradkettigen C_4 - bis C_6 -Alkylrest steht, oder

A für einen Rest der Formeln

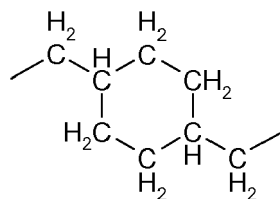


(V)



(VI)

oder



(VII)

steht, oder

A für einen Rest $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_a-$ steht, worin a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist und R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich sind und für H stehen, oder für einen Rest $-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{O})_c-\text{R}^9-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_d-$, worin c und d unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 2 stehen, R^5 , R^6 , R^7 und

R^8 gleich sind und für H stehen, R^9 für einen Rest der Formel (II) steht, wobei R^{10} und R^{11} gleich sind und für Methyl stehen,

und

n für eine ganze Zahl von 0 bis 20 steht.

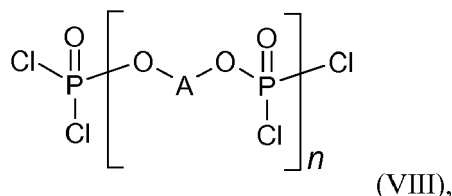
3. Oligomerenmischung gemäß Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mittelwert der Anzahl der Repetiereinheiten $\bar{n}$ größer als 1,20 und kleiner als 1,90 ist.

4. Oligomerenmischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie halogenfrei ist.

5. Oligomerenmischung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine dynamischen Viskosität von 20 bis 1000 mPas bei 23 °C aufweist.

6. Verfahren zur Herstellung einer Oligomerenmischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einer ersten Stufe eine Dihydroxyverbindung der Formel $\text{HO}-\text{A}-\text{OH}$, worin A die in Anspruch

1 angegebene Bedeutungen hat, mit Phosphoroxychlorid POCl_3 umgesetzt wird, wobei pro Mol Phosphoroxychlorid mehr als 1,0 Mol und weniger als 2,0 Mol an Dihydroxyverbindung der Formel HO-A-OH eingesetzt wird, und die so erhaltene Mischung von oligomeren Chlorphosphaten der Formel (VIII)



worin n für eine ganze Zahl von 0 bis 100 steht,
in einer zweiten Stufe mit mindestens einer Monohydroxyverbindung der Formel



worin M für R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 steht, und
 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutungen haben, umgesetzt wird.

7. Verwendung einer Oligomerenmischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5 als Flammenschutzmittel.
8. Flammenschutzmittel-Zubereitungen enthaltend mindestens eine Oligomerenmischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, ein oder mehrere, von der Oligomerenmischung verschiedene Flammenschutzmittel B) und gegebenenfalls ein oder mehrere Hilfsmittel C).
9. Flammenschutzmittel-Zubereitung gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Flammenschutzmittel B) ausgewählt ist aus der Gruppe Triethylphosphat, Triphenylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Trikresylphosphat, isopropylierte oder butylierte Arylphosphate, Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat), Resorcinbis(diphenylphosphat), Neopentylglycol-bis(diphenylphosphat), Tris(chlorisopropyl)-phosphat, Tris(dichloropropyl)phosphat, Dimethyl-methanphosphonat, Diethylethanphosphonat, Dimethylpropanphosphonat, Diethylphosphinsäure-Derivate und -Salze, oligomere Phosphate oder Phosphonate, hydroxylgruppenhaltige Phosphorverbindungen, 5,5-Dimethyl-1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-oxid-Derivate, 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) und seine Derivate, Ammoniumphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Melaminphosphat, Melaminpolyphosphat, Melamin, Melamincyanurat, Alkylester einer Tetrabrombenzoesäure, bromhaltige Diole hergestellt aus Tetrabromphthalsäureanhydrid, bromhaltige Polyole, bromhaltige Diphenylether, Aluminiumhydroxid, Boehmit, Magnesiumhydroxid, Blähton und Tonmineralien.
10. Flammwidrig ausgerüstet Polyurethane, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mindestens eine Oligomerenmischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5 enthalten.
11. Polyurethane gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich um Polyurethanschaumstoffe handelt, bevorzugt basierend auf Polyether-Polyolen oder auf Polyester-Polyolen.
12. Verfahren zur Herstellung von flammwidrig ausgerüsteten Polyurethanen gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein organisches Polyisocyanat mit mindestens einer Verbindung, die über mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen verfügt, in Gegenwart von mindestens einer Oligomerenmischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5 umgesetzt wird, gegebenenfalls in Gegenwart von einer oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus der Reihe der Treibmittel, Stabilisatoren, Katalysatoren, Aktivatoren, Hilfs- und Zusatzstoffe.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf 100 Gewichtsteile an Verbindung, die über mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen verfügt, 3 bis 25 Gewichtsteile an Oligomerenmischung eingesetzt wird.
14. Verfahren gemäß Ansprüchen 12 und 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Verbindung, die über mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen verfügt, ein Polyether-Polyol verwendet wird.

15. Verfahren gemäß Ansprüchen 12 und 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Verbindung, die über mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen verfügt, ein Polyester-Polyol verwendet wird.
- 5 16. Formteile, Lacke, Klebstoffe, Beschichtungen, Haftvermittler und Fasern auf Basis von Polyurethanen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 10 und 11.
- 10 17. Verwendung der Polyurethane gemäß wenigstens einem der Ansprüche 10 und 11 als Bestandteil in Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Fahrzeugsitzen, Armlehnen, Bauelementen, Sitz- und Armaturverkleidungen, Kabelummantelungen, Dichtungen, Beschichtungen, Lacken, Klebstoffen, Haftvermittlern und Fasern.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 13 17 6105

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 771 810 A1 (HOECHST AG [DE]) 7. Mai 1997 (1997-05-07)	1-5,7-17	INV.
A	* Beispiele 1-7 * * Ansprüche 1-7 *	6	C07F9/09 C08K5/521 C08G18/00
A	----- EP 1 746 129 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 24. Januar 2007 (2007-01-24) * Absätze [0043] - [0047] * * Ansprüche 1-8 *	1,6-8, 10-12, 16,17	
A	----- EP 2 476 684 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 18. Juli 2012 (2012-07-18) * Beispiele 1-10 * * Absatz [0002] * * Ansprüche 1-16 *	1,6-8, 10-12, 16,17	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C07F C08K C08G
1	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 11. September 2013	Prüfer Eberhard, Michael
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 13 17 6105

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-09-2013

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0771810 A1	07-05-1997	DE 19540861 A1	07-05-1997
		EP 0771810 A1	07-05-1997
		JP H09188687 A	22-07-1997
		US 5728746 A	17-03-1998

EP 1746129 A1	24-01-2007	AT 420917 T	15-01-2009
		DE 102005034269 A1	25-01-2007
		EP 1746129 A1	24-01-2007
		ES 2318625 T3	01-05-2009
		US 2007021516 A1	25-01-2007

EP 2476684 A1	18-07-2012	BR 102012001153 A2	02-07-2013
		CA 2763912 A1	17-07-2012
		CN 102603793 A	25-07-2012
		EP 2476684 A1	18-07-2012
		EP 2479179 A1	25-07-2012
		JP 2012149063 A	09-08-2012
		KR 20120083238 A	25-07-2012
		US 2012184765 A1	19-07-2012

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 2952666 A [0009]
- US 3228998 A [0009]
- US 3767732 A [0010]
- US 4382042 A [0010]
- WO 2002079315 A [0010]
- US 3891727 A [0011]
- US 3959415 A [0011]
- US 3959414 A [0011]
- US 4012463 A [0011]
- EP 0448159 A [0011]
- WO 9606885 A [0012]
- DE 1694142 A [0048]
- DE 1694215 A [0048]
- DE 1720768 A [0048]
- DE OS2832253 A [0053]
- DE OS2732292 A [0053]
- US 2764565 A [0057]
- GB PS1162517 A [0058]
- DE OS2153086 A [0058]
- EP 1746129 A1 [0068] [0069]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Kunststoff-Handbuch. Polyurethane. Carl-Hanser-Verlag, 1993, vol. VII [0048]
- Polyurethanes. **NORBERT ADAM ; GEZA AVAR ; HERBERT BLANKENHEIM ; WOLFGANG FRIEDERICH ; MANFRED GIERSIG ; ECKHARD WEIGAND ; MICHAEL HALFMANN ; FRIEDRICH-WILHELM WITTBECKER ; DONALD-RICHARD LARIMER ; UDO MAIER.** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Release 2005, Electronic Release. Wiley-VCH, 2005 [0051]
- **W. SIEFKEN.** Justus Liebigs Annalen der Chemie. vol. 562, 75-136 [0053]
- Kunststoff-Handbuch. Carl-Hanser-Verlag, 1993, vol. VII, 104-123 [0055]
- Kunststoff-Handbuch Band VII, Polyurethane. Carl-Hanser-Verlag, 1993, vol. VII, 139-192 [0057]